

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 39/36
B01J 29/06

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92103601.9

[45]授权公告日 2000 年 7 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1054588C

[22]申请日 1992.5.16 [24]颁证日 2000.5.18
[21]申请号 92103601.9
[30]优先权
[32]1991.5.17 [33]JP [31]140775/1991
[73]专利权人 旭化成工业株式会社
地址 日本大阪
[72]发明人 石田浩 中川幸治
审查员 菅兴成

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 39 页 附图页数 27 页

[54]发明名称 生产颗粒沸石的方法及该法生产的颗粒沸石

[57]摘要

本发明涉及一种稳定制备 ZSM-5 族细颗粒沸石的方法和由该方法制备的细颗粒沸石。该方法为将一种含比表面为 $100 - < 250\text{m}^2/\text{g}$ 部分结晶的晶核形成浆液与一种原料混合,接着加热,随后又与上述原料混合,再加热,即可得到含比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的细颗粒沸石的产品浆液,所得沸石成功地用作催化剂、吸附剂、土壤改良剂和废水处理剂等。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备以浆液形态或分离形态存在的颗粒沸石的方法，该方法包括如下步骤：

(1) 提供一种含有分散在水介质中的部分结晶沸石的晶核形成的浆液，所述的部分结晶沸石以干固体形式存在时，在 X—射线粉末衍射图中显示出由面间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 3.72 ± 0.05 埃产生的衍射峰，而且用 BET 氮气吸附方法测得的比表面积为 $100-200\text{m}^2/\text{g}$ ；

(2) 将所述晶体形成的浆液与含有二氧化硅源、氧化铝源、碱金属源和水的第二种原料混合物混合，得到了一种预浆化液混合物；

(3) 在搅拌下于 $100-180^\circ\text{C}$ 加热所述的预浆化液混合物，生成了第一种含有分散在含水介质中初级沸石的初级浆液混合物，所述的初级沸石以干固体形态存在时，在 X 射线粉末衍射图中显示出与上述相同特征的衍射峰，而且采用 BET 氮气吸附法测得的比表面积为 $100-200\text{m}^2/\text{g}$ ；

(4) 将至少一部分所述的第一种初级浆液混合物与含有二氧化硅源、氧化铝源、碱金属源和水的第二种原料混合物混合，得到了第二种初级浆液混合物；

(5) 于 $100-200^\circ\text{C}$ 加热所述的第二种初级浆液混合物，直至得到一种含有分散在水介质中的颗粒沸石的产品浆液，所述颗粒

沸石以干固体形态存在时，在X射线粉末衍射图中显示出与上述相同特征衍射的峰，而且用BET氮气吸附法测得的比表面为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ ，其中至少50%重量的该颗粒沸石粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 或更低，任选地

(6) 从所述产品浆液中分离该颗粒的沸石。

2. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(1)中提供的所述的晶核形成的浆液是在步骤(3)获得的所述第一种初级浆液混合物的一部分。

3. 根据权利要求2的方法，其中在步骤(3)获得的所述第一种初级浆液混合物的一部分可从步骤(3)循环到步骤(1)，并用作步骤(1)中的晶核形式的浆液，而所述第一种初级浆液混合物的剩余部分在步骤(4)中进行混合。

4. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(2)中所述晶核形成的浆液以1:9—2:3的重量比与所述第一种原料混合物混合。

5. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(4)中所述第一种初级浆液混合物以1:9—2:3的重量比与第二种原料混合物混合。

6. 根据权利要求1的方法，其中所述第一种原料混合物和第二种原料混合物分别还含有一种有机原料。

7. 根据权利要求6的方法，其中所述有机原料为低级烷基脲化合物。

8. 根据权利要求1的方法，其中所述第一种原料混合物和第二种原料混合物均不含有有机原料。

9. 根据权利要求1的方法，其中所述第一种原料混合物和第二种原料混合物中氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)的摩尔比各自

为 25—40。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤(3)中获得的所述第一种初级浆液混合物的水介质含有 0.5—5%重量的二氧化硅(SiO_2) (基于水介质的重量)。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中所述的含量为 1—3%重量。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤(2)中获得的所述预浆化液混合物和在步骤(4)中获得的所述第二种初级浆液混合物各自的 pH 值为 11—12。

生产颗粒沸石的方法及该法生产的颗粒沸石

本发明涉及一种生产颗粒沸石的方法及该法生产的颗粒沸石。特别是，本发明涉及一种生产以浆液形态或分离形态存在的颗粒沸石的方法。其中，晶核形成的浆液与第一种原料混合物混合，并加热得到初级浆液混合物，然后初级浆液混合物与第二种原料混合物混合，并加热得到产品浆液。本发明还涉及用上述方法生产的以浆液形态或分离形态存在的细颗粒沸石。生产的干固态沸石在X射线粉末衍射图中呈现出面间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 3.72 ± 0.02 Å 产生的衍射峰，它具有 ZSM-5 族沸石的特征。

该颗粒沸石广泛用作吸附剂、催化剂、分子筛、土壤改良剂、纸填充剂和废水处理剂。

ZSM-5 是一种由美国 Mobil 石油公司研制的合成沸石（见美国专利 3702886）。最初，ZSM-5 由含 SiO_2 、 Al_2O_3 、碱金属、四丙基铵盐和水的原料混合物晶化合成。此后，提出了许多使用更廉价的代用材料代替十分昂贵的四丙基铵盐的申请。在日本专利申请公开书 52-43800/1977 中提出醇作为代用材料，在日本专利申请公开书 61-68319/1986 中提出低碳烷基脲作为代用材料，在日本专利申请公开书 57-7818/1982 中提出氨基醇作为代用材

料。

此外，还提出使用ZSM-5晶种生产ZSM-5沸石的各种申请。在美国专利4 1 7 5 1 1 4中，ZSM-5晶种用来减少昂贵的四丙基铵盐的数量。在日本专利公告6 1 - 5 9 2 4 6 / 1 9 8 6中，用ZSM-5晶种代替昂贵的四丙基铵盐。在日本专利申请公开书6 0 - 7 1 5 1 9 / 1 9 8 5和6 0 - 7 7 1 2 3 / 1 9 8 5中，部分循环使用ZSM-5晶种。这些申请的缺点在于，很难生产细颗粒的ZSM-5沸石。

更进一步，提出了生产细颗粒ZSM-5沸石的各种申请。在日本专利申请公开书5 6 - 5 4 2 2 2 / 1 9 8 1中，在晶化过程中进行强烈搅拌，在不使用晶种的情况下，得到细颗粒ZSM-5沸石。在日本专利申请公开书5 0 - 5 3 3 5 / 1 9 7 5中，通过让ZSM-5的预晶化混合物在9 0 - 1 1 0℃静置几天的方法进行老化，因此得到细颗粒ZSM-5沸石。这些申请的缺点在于，操作控制不容易，使得再现性差。

此外，在日本专利申请公开书6 1 - 5 8 8 1 2 / 1 9 8 6中提出了一种方法，在该法中不含有机阳离子的原料混合物先晶化，得到有特定X射线衍射图的结晶硅铝酸盐粉末，然后用该粉末作ZSM-5晶种在有机阳离子存在下合成颗粒ZSM-5。这一申请的缺点在于，需要分离硅铝酸盐粉末，分离不容易。

本发明者以前在日本专利申请公开书6 3 - 3 1 5 5 1 2 / 1 9 8 8中提出过一种生产颗粒ZSM-5的方法，在该法中含低结晶度ZSM-5的初级浆液混合物先在低碳烷基脲的有机物存在

下生产，然后初级浆液混合物与原料混合物混合，接着加热，原料混合物和初级浆液混合物的混合物进行水热反应。而且，本发明者以前还在日本专利申请公开说明书 1-180835/1989 中建议过另一制备颗粒 ZSM-5 的方法，在该方法中，在不含有机原料的条件下，制备含部分结晶的 ZSM-5 的第一种初级浆液混合物，随后该初级浆液混合物与一种原料混合物混合，接着加热，以增加原料混合物和初级浆液混合物的混合物的水热反应效果。这些申请的缺点在于，生成沸石的晶化控制难，以致所希望得到的颗粒 ZSM-5 生产再现性差。

在 X 射线粉末衍射图中呈现出面间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 3.72 ± 0.05 Å 产生的峰的 ZSM-5 族沸石不限于上述沸石，还包括其他各种沸石，例如在德国专利 2049755 中公开的 ZSM-8 沸石、在德国专利 2548697 中公开的 ZETA-1 沸石、在英国专利 1553209 中公开的 ZETA-3 沸石、在德国专利 3268503 中公开的 NU-4 沸石、在德国专利 3169606 中公开的 NU-5 沸石、在美国专利 4581216 中公开的 TZ-01 沸石、在美国专利 4954326 中公开的结晶硅铝酸盐、在德国专利 2924870 中公开的 TRS 沸石、在欧洲专利 21445 中公开的 MB-28 沸石、在日本专利申请公开书 58-45111/1983 中公开的 TSZ 沸石和在欧洲专利 113116 中公开的 AZ-1 沸石。

正如上面描述的，提出了生产 ZSM-5 族沸石的各种申请。但是，仍对有效地高再现性生产细颗粒状 ZSM-5 族沸石的方法有强烈的需要。

以开发一种有效地高再现性生产细颗粒状 ZSM-5 族沸石的方法为目的，本发明者进行了广泛而充分的研究。因此他们发现，含有表面积为 $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的初级沸石的初级浆液混合物可通过含 SiO_2 源、 Al_2O_3 源、碱金属源和水的原料混合物与晶核形成的浆液一起加热的方法，稳定地高再现性生产。我们还发现，当这样的原料混合物在生成的初级浆液混合物存在下进行水热反应时，可以稳定地高再现性生产所希望的细颗粒状 ZSM-5 族沸石。本发现在这些新发现的基础上完成。

因此，本发明的一个目的是提供一种有效地稳定地高再现性生产以浆液形态或分离形态存在的细颗粒 ZSM-5 族沸石的新方法。

本发明的另一个目的是提供一种 ZSM-5 族的沸石。该沸石以细颗粒状存在，因此有高的催化活性和吸附性。

从有关附图所作的以下详细描述和附加权利要求可清楚看出本发明的上述目的和其他目的、特点和优点。

附图的简要说明

附图中，附图 1 是一流程图，其中实线方框表示按照本发明生产颗粒沸石的方法中有代表性方式的各步，而实线加虚线方框表示按照本发明生产颗粒沸石的方法优选方式的各步；

附图 2 是干燥态初级沸石的扫描电子显微镜图，初级沸石分散

在本发明的方法第（3）步生成的第一种初级浆液混合物中；

附图3是高度结晶的沸石和预晶化的无定形沸石干燥态混合物的扫描电子显微镜图，以便在显微镜下比较观测到的附图2所示的初级沸石的结构特征和结晶沸石与无定形沸石的简单混合物的结构特征；

附图4表示干燥态部分结晶的沸石的X射线粉末衍射图，部分结晶的沸石分散在实施例1得到的晶核形成的浆液中；

附图5表示干燥态初级沸石的X射线粉末衍射图，初级沸石分散在实施例1生产的第一种初级浆液混合物中；

附图6表示实施例1生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的X射线粉末衍射图；

附图7是实施例1得到的产品浆液中的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图8表示实施例2生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的X射线粉末衍射图。

附图9是实施例2得到的产品浆液中的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图10表示干燥态初级沸石的X射线粉末衍射图，该初级沸石分散在实施例3得到的第一种初级浆液混合物中；

附图11表示实施例3生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的X射线粉末衍射图；

附图12是实施例3得到的产品浆液中的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图 1 3 表示实施例 3 生产的产品浆液逐次经转变成氢（质子）型、过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的 X 射线粉末衍射图；

附图 1 4 表示干燥态部分结晶沸石的 X 射线粉末衍射图，该部分结晶沸石分散在实施例 4 生产的晶核形成的浆液中；

附图 1 5 表示干燥态初级沸石的 X 射线粉末衍射图，该初级沸石分散在实施例 4 得到的第一种初级浆液混合物中；

附图 1 6 表示实施例 4 生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的 X 射线粉末衍射图；

附图 1 7 是实施例 4 得到的产品浆液中的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图 1 8 表示实施例 4 生产的产品浆液逐次经转变成氢（质子）型、过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的 X 射线粉末衍射图；

附图 1 9 表示实施例 5 得到的产品浆液逐次经转变成氢（质子）型、过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的 X 射线粉末衍射图；

附图 2 0 表示实施例 5 得到的产品浆液逐次经转变成氢（质子）型、过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图 2 1 表示干燥态初级沸石的 X 射线粉末衍射图，该初级沸石分散在对比例 1（1）得到的第一种初级浆液混合物中；

附图 2 2 表示干燥态初级沸石的 X 射线粉末衍射图，该初级沸石分散在对比例 1（2）得到的第一种初级浆液混合物中；

附图 2 3 表示对比例 2（1）生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的 X 射线粉末衍射图；

附图 2 4 表示对比例 4（1）生产的产品浆液逐次经过滤、水

洗和干燥得到的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图 2 5 表示对比例 5 (1) 生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的 X 射线粉末衍射图；

附图 2 6 表示对比例 5 (1) 生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的扫描电子显微镜图；

附图 2 7 表示参考例生产的产品浆液逐次经过滤、水洗和干燥得到的颗粒沸石的扫描电子显微镜图。

根据本发明，实质上提供了一种生产以浆液形态或分离形态存在的颗粒沸石的方法，它包括以下各步：

(1) 提供含分散在水介质中的部分结晶沸石的晶核形成的浆液，干固态部分结晶沸石在 X 射线粉末衍射图中呈现出间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 $3.72 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 产生的衍射峰，并具有 BET 氮吸附法测定的表面积为 $100 - < 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ ；

(2) 晶核形成的浆液与含有 SiO_2 源、 Al_2O_3 源、碱金属源和水的第二种原料混合物混合，得到初级浆液混合物；

(3) 初级浆液混合物在搅拌下加热，生成含分散在水介质中的初级沸石的第一种初级浆液混合物，干固态初级沸石在 X 射线粉末衍射图中呈现出上述相同特征的衍射峰，并具有 BET 氮吸附法测定的表面积为 $100 - 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ ；

(4) 至少一部分第一种初级浆液混合物与含有 SiO_2 源、 Al_2O_3 源、碱金属源和水的第二种原料混合物混合，得到第二种初级浆液混合物；

(5) 加热第二种初级浆液混合物，一直到得到含有分散在水介质中的颗粒沸石的产品浆液；干固态颗粒沸石在X射线粉末衍射图中呈现出上述相同特征的衍射峰，并具有BET氮吸附法测定的表面积为 $\geq 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，还可有

(6) 从产品浆液中分离颗粒沸石。

如上所述，可用本发明生产的沸石为ZSM-5族沸石，它在X射线粉末衍射图中呈现出面间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 $3.72 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 产生的衍射峰，例如它包括ZSM-5沸石、ZSM-8沸石、ZETA-1沸石、ZETA-3沸石、NU-4沸石、NU-5沸石、TZ-01沸石、结晶硅铝酸盐、TRS沸石、MB-28沸石、TSZ沸石和AZ-1沸石。

用本发明的方法生产的沸石不管处于浆液形态或是处于分离形态都是细颗粒的，因此例如它具有高的催化活性和长的催化剂寿命。

在本发明中，至少有50 m%沸石的粒度 $\leq 1.0 \mu\text{m}$ ，最好是 $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ，特别是 $\leq 0.1 \mu\text{m}$ ，粒度按一次粒子的大小计，正如用扫描电子显微镜观测的。含有颗粒沸石的一次粒子具有不同的形态。例如，一次粒子可能是附图20所示的椭圆形，附图24表示的球形，或是片状的。在椭圆形一次粒子的情况下，粒度规定为一次粒子短轴的长度，在附图20中它大约为 $0.05 \mu\text{m}$ 。在球形一次粒子的情况下，粒度规定为一次粒子的直径，在附图24中它大约为 $1.2 \mu\text{m}$ 。在片状一次粒子的情况下，粒度规

定为片状一次粒子的厚度。

在本发明的颗粒沸石中，一次粒子可单独存在，或与其他一次粒子粘结在一起，形成称为二次粒子的团聚物。在某些情况下，粒度不能用扫描电子显微镜图来判断，不论颗粒沸石是单一的有粗糙表面的大一次粒子，或是由一次粒子粘结形成的团聚物。在这些情况下，粒度不能用电子显微镜的观测结果来测定。

鉴于电子显微镜的观测结果对于测定沸石粒度的适用范围有限，根据外表面酸性中心数与总酸性中心数的比估计沸石的粒度是有利的。本发明的颗粒沸石通常粒度 $\geq 0.03 \mu\text{m}$ ，最好是 $\geq 0.05 \mu\text{m}$ ，特别是 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ ，根据外表面酸性中心数与总酸性中心数的比来确定，用下列方法测定。

本发明的方法生产的颗粒沸石含有碱金属阳离子，因此称为碱金属型沸石。因为代表性的碱金属阳离子是钠离子，因此代表性的沸石是钠型。在测量酸性中心前，碱金属阳离子必须用质子替代，因此得到质子型沸石，也称氢型沸石。

浆液形态的颗粒沸石从碱金属型转化成氢型可用各种方法实现，取决于浆液中是否存在有机物，以及有机物的类型。

举例来说，按以下步骤实现沸石从碱金属型到氢型的转变。首先，用本发明的方法得到的产品浆液经过滤得到滤饼，并用5倍体积的水洗涤滤饼。当产品浆液中存在有机物时，滤饼在 120°C 下干燥8 h r，然后在循环空气中 500°C 下焙烧6 h r，使有机物除去。焙烧后，生成的沸石放入1 N硝酸中，得到10 m%浆液，在 60°C 下加热4 h r进行离子交换。过滤生成的浆液得到滤饼，

用5倍体积的水洗涤该滤饼，随后在120℃下干燥10hr。因此，得到氢型沸石。

另一方面，当产品浆液中没有有机物时，经过滤和水洗得到的上述滤饼直接放入1N硝酸中，接着进行上述相同的步骤，因此得到氢型沸石。

这样得到的氢型沸石按“触媒”第25卷461页(1983)描述的方法测定酸性中心。

在酸性中心测定中，例如使用由GC-7A气相色谱仪连有CR-7A数据处理器的设备，这些仪器是日本岛津公司的产品。沸石样品(0.2—1.0g)装入内径4mm、长89mm的不锈钢(SUS)柱中。柱子安装在GC-7A气相色谱仪恒温室的进样侧通路中。恒温室的温度定在325℃，氮气作为载气，以50ml/min的流速通过柱子。

预定数量的胺(0.2—2μl)(选自吡啶和4-甲基喹啉)用微量注射器周期性注入进样侧通路的入口，间隔2—5min。

用火焰离子化鉴定器分析通过装有沸石的柱子的载气流，从而得到色谱图。色谱图周期性出现色谱峰，借此确定载气中胺浓度随时间的变化。随着胺周期注入数的增加，吸附在沸石样品上胺的总量也增加。但是，当胺吸附接近饱和时，吸附胺的数量减少而未吸附的数量增加。因此，在上述色谱图中，对应于*i*次胺注射(当进行*i*次注射时)的色谱峰的面积 S_i 随 S_i 的*i*的增加，接近对应于注射胺数量的峰面积 S_0 。

单位沸石样品吸附胺的数量 A_0 ($\mu\text{mol/g}$) 按以下方程计算：

$$A = 1/W \sum_{i=1}^{\infty} (1-S_i/S_0) d_0 \quad (\text{I}),$$

式中， W 表示沸石样品的重量 (g)， d_0 表示每次注射的胺数量 (μmol)。

在本发明中，重复注射胺，一直到 n 次注射（当注射进行 n 次时），此时满足不等性 $S_i/S_0 > 0.98$ ，并按以下方程计算吸附胺的数量 A ($\mu\text{mol/g}$)：

$$A = 1/W \sum_{i=1}^n (1-S_i/S_0) d_0 \quad (\text{II}),$$

式中， W 和 d_0 如上规定。

在本发明中，用按上述步骤测定的吸附胺数量表示酸性中心总数，其中胺是吡啶，另一方面，用按上述步骤测定的吸附胺的数量表示外表面酸性中心数，其中胺是 4-甲基喹啉。

在本发明的方法步骤 (3) 生成第一种初级浆液混合物过程中加入本发明的方法步骤 (1) 提供的晶核形成的浆液，以便控制晶化速度。另一方面，为了加速初级沸石的晶化以便生产细颗粒沸石，在本发明的方法步骤 (5) 生产产品浆液的过程中加入本发明使用的第一种初级浆液混合物。在步骤 (1) 中提供的晶核形成的浆液可能是一部分步骤 (3) 中得到的第一种初级浆液混合物。

这里使用的术语“浆液”指的是沸石浓度为 1—50 m% 沸石

的水分散系。浓度用下列步骤测定，首先过滤浆液得到滤饼，随后滤饼在 120°C 下干燥 8 h r 得到干燥沸石，称重干燥沸石，接着计算出重量浓度。

本发明的方法步骤 (1) 提供的晶核形成的浆液含分散在水介质中的部分结晶的沸石。这里所用的术语“部分结晶”指的是一种不完全是无定形也不完全是结晶的状态。这种状态的识别由过滤晶核形成的浆液并干燥生成的滤饼得到的沸石的 X 射线粉末衍射图来进行。当沸石完全是无定形的时，其 X 射线粉末衍射图没有晶体的明显衍射峰特征。另一方面，当沸石完全是结晶形的时，其 X 射线粉末衍射图有晶体的明显衍射峰特征。随着沸石结晶度的增加，衍射峰的强度增加。当沸石是完全是结晶形时，不会观测到峰强度进一步增加。

本发明的方法步骤 (1) 提供的分散在晶核形成的浆液中的部分结晶沸石，其干固态在 X 射线粉末衍射图中呈现出面间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 $3.72 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 产生的衍射峰。

沸石结晶态的识别可方便地用另一方法进行，该法为 BET 氮吸附法。沸石的结晶态可用按照 S. Brunauer、P. Emmett 和 E. Teller 的等温方程测定的表面积来估计 (见 JACS 第 60 卷第 309 页 (1938))。BET 氮吸附法是测定多孔材料表面积的最常规的方法。

当 ZSM-5 族沸石完全是无定形时，按照 BET 氮吸附法测定的表面积大约为 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 或小于 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。另一方

面，当 ZSM-5 族沸石完全是结晶形，它是大约 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 或大于 $250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

本发明的方法步骤 (1) 提供的分散在晶核形成的浆液的部分结晶沸石的表面积为 $100 - < 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，用 BET 氮吸附法测定。更可取的是，一部分在步骤 (3) 中得到的第一种初级浆液混合物从步骤 (3) 循环到步骤 (1)，用作晶核形成的浆液。晶核形成的浆液用在生成第一种初级浆液混合物中的优点在于，易于控制晶化速度，因此易于稳定地高再现性地得到所希望的第一种初级浆液混合物，该混合物含有 BET 氮吸附法测定的表面积为 $100 - 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的初级沸石。

在本发明的方法步骤 (2) 中，晶核形成的浆液与含有 SiO_2 源、 Al_2O_3 源、碱金属源和水的的第一种原料混合物混合，得到初浆液混合物， SiO_2 源、 Al_2O_3 源和碱金属没有特殊的限制，通常用于生产 ZSM-5 族沸石的任何 SiO_2 源、 Al_2O_3 源和碱金属源都可用于本发明。

SiO_2 源代表性的例子包括硅酸钠水溶液、硅溶胶、硅凝胶和有机硅酸酯。最可取的是硅酸钠水溶液。

Al_2O_3 源代表性的例子包括硫酸铝、硝酸铝、铝酸钠和铝粉。可取的是硫酸铝和铝酸钠。最可取的是硫酸铝。

碱金属源代表性的例子包括碱金属氢氧化物（如 NaOH 和 KOH ）和碱金属盐（如 NaCl 和 NaNO_3 ）。最可取的是 NaOH 。

水的数量没有特殊的限制，只要能成功地生产 ZSM-5 族沸

石就行。但是，水的用量太少可能不利于形成有非常高粘度的凝胶。另一方面，水的用量太多也是不利的，因为生产率变低。通常，选择水的用量使生成的第一种初级浆液混合物的沸石含量为 2—15 m%，最好是 3—10 m%，特别是 3—8 m%。

步骤 (2) 得到的初级浆液混合物最好经 PH 值调节，以便使 PH 值为 10—12，最好是 10.5—12。为了调节 PH 值，按需要加入酸，例如硫酸、硝酸和盐酸。在这些酸中，硫酸是最可取的。酸的用量取决于第一种原料混合物的碱金属含量。

在第一种原料混合物中， $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比没有特殊的限制，只要成功地生产 ZSM-5 族沸石就行。但是，通常为 20—500，最好是 20—100，特别是 25—40。

在最希望的第一种原料混合物中， SiO_2 源是硅酸钠水溶液、 Al_2O_3 源是硫酸铝、碱金属源是氢氧化钠。最好硫酸作为 PH 值调节剂加入。第一种原料混合物各组分的比例最好这样选择，以致满足以下关系：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 摩尔比} = 20 - 50,$$

$$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \text{ 摩尔比} = 0.2 - 0.4 \text{ 和}$$

$$\text{SO}_4^{2-} / \text{SiO}_2 \text{ 摩尔比} = 0.1 - 0.3。$$

更优选的是，第一种原料混合物各组分的比例这样选择，以致满足以下关系：

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 摩尔比} = 25 - 40,$$

$$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \text{ 摩尔比} = 0.2 - 0.3 \text{ 和}$$

$$\text{SO}_4^{2-} / \text{SiO}_2 \text{ 摩尔比} = 0.15 - 0.25。$$

在本发明的方法步骤(2)中,晶核形成的浆液最好按重量比1:9—2:3与第一种原料混合物混合,得到初级浆液混合物,更可取的是3:17—37:63,最可取的是1:4—7:13。

这样得到的初级浆液混合物在搅拌条件下加热,进行本发明的方法步骤(3)的水热反应。水热反应的温度没有特殊的限制,只要能成功地生产ZSM-5族沸石就行。但是,温度太高可能使晶化太快,以致在所希望的结晶度下中止晶化有困难。所以,通常温度为100—180℃,最好是120—170℃,特别是130—170℃。

步骤(3)中初级浆液混合物的搅拌方法没有特殊的限制。但是,最好在搅拌功率为0.1—10kW/m³下进行搅拌,特别是0.4—3kW/m³。

本发明的方法步骤(3)中形成的第一种初级浆液混合物含有分散在水介质中的初级沸石。干固态初级沸石在X射线粉末衍射图中呈现出面间距为11.1±0.2、10.1±0.2、3.85±0.07、3.74±0.05和3.72±0.05 Å产生的衍射峰,它们具有ZSM-5族沸石的特征,并且具有BET氮吸附法测定的表面积为100—200m²/g。

当表面积小于100m²/g以及X射线粉末衍射图表明初级沸石基本上完全是无定形时,步骤(5)中的晶化作用缓慢,因此步骤(5)得到的沸石变得不均匀。

另一方面,当用BET氮吸附法测定的初级沸石的表面积超过

$200\text{ m}^2/\text{g}$ （它意味着呈完全结晶态），步骤（5）的晶化作用也缓慢，步骤（5）得到的沸石变得几微米到几十微米那样大，得到的沸石的外表面酸性中心数与酸性中心总数的上述比值小于0.03。在这方面，应该指出，这样的完全结晶的沸石（它在以前的技术中已用作晶种）不必用于本发明，因为得到不希望的大颗粒沸石。

从上述显而易见，第一种初级浆液混合物的特性对本发明是十分重要的。

分散在本发明的方法步骤（3）形成的第一种初级浆液混合物中的初级沸石形态和作用不同于无定形沸石和高度结晶沸石的简单混合物。附图2是干燥态初级沸石的扫描电子显微镜图。从附图2显而易见，初级沸石是有光滑球形表面的完全均匀低结晶物质。

另一方面，附图3是高度结晶沸石和预晶化的无定形沸石的干燥态混合物的扫描电子显微镜图，该混合物与附图2所示的初级沸石有基本上相同的表面积（用BET氮吸附法测定的）。附图3清楚地表明不均匀的简单混合物由表面被凝胶颗粒覆盖的晶体组成。

当上述高度结晶沸石和预晶化的无定形沸石的简单混合物用来代替本发明的方法步骤（1）中的部分结晶沸石、进行步骤（2）的混合和步骤（3）的加热时，步骤（3）中反应生成的沸石的晶化伴随的水热反应十分缓慢，沸石的晶化速度的再现性差，以致难以得到步骤（3）中所希望的第一种初级浆液混合物。而且，当上述简单混合物用来代替本发明的方法步骤（4）中的第一种初级浆液混合物，并进行步骤（5）的加热时，在步骤（5）中只生成浆

液形态存在的不均匀沸石颗粒。所以，本发明的预期效果不能用高度结晶的沸石和预晶化的无定形沸石的简单混合物得到。

为什么在生产第一种初级浆液混合物中通过加入晶核形成的浆液易于控制沸石晶化速度的原因，为什么在生产产品浆液中通过加入第一种初级浆液混合物可有效地生产颗粒沸石的原因至今还不能解释。但是，可作以下推测。

在本发明中，可以认为，晶核形成的浆液和第一种初级浆液混合物部分地或全部溶于水热反应体系中，因此形成十分小的晶核或晶体前体。也就是说，可以认为，它们可作为产生晶核的媒介物。在生产细颗粒沸石中，瞬间产生大量晶核是有利的。从这一观点出发，最希望快速溶解高度结晶的物质。但是，实际上高度结晶物质的溶解速度是小的，以致晶化速度小，只能得到大的沸石颗粒，正如前面叙述的。另一方面，无定形物质的溶解速度很大。但是，无定形物质溶解产生的晶核数量很小，以致晶化速度小，晶化再现性差，也如前面叙述的。与这样的高度结晶物质和无定形物质大不相同，在本发明的方法中使用的晶核形成的浆液和第一种初级浆液混合物有适当的结晶度，以致通过它的溶解可产生大量晶核，以及与完全的晶体相比，溶解速度也较大。因此，在步骤（2）中由于使用晶核形成的浆液和在步骤（4）中由于使用第一种初级浆液混合物，有利于瞬间产生大量晶核。

而且，通过本发明的研究，十分清楚，就本发明使用的晶核形成的浆液和第一种初级浆液混合物而言，不仅含在其中的固体，而且溶液在水介质中的各组分在沸石晶化伴随的水热反应中起重要作用

用。上述溶解的各组分是存在于晶核形成的浆液和第一种初级浆液混合物过滤滤到的滤液中的组分，一般在 $20 - 50^{\circ}\text{C}$ 下进行过滤。

令人吃惊的是，还发现甚至只使用上述过滤晶核形成的浆液和第一种初级浆液混合物得到的滤液代替步骤（2）中的晶核形成的浆液和步骤（4）中的第一种初级浆液混合物时，仍可达到本发明的预期效果。这一点被认为是由于在滤液中存在沸石晶核。更令人吃惊的是，发现当滤液中 SiO_2 的浓度为 $0.5 - 5\text{m}\%$ （最好是 $1 - 3\text{m}\%$ ）时，本发明希望的效果显著地表现出来。

从上述显而易见，本发明中使用的晶核形成的浆液和第一种初级浆液混合物在作用和效果上明显与现有技术已知的晶种不同。当在生产 ZSM-5 族沸石的传统方法中（如上文所述），BET 氮吸附法测定的表面积为 $100 - < 250\text{m}^2/\text{g}$ 时，通过在所希望的结晶度下中止晶化的方法得到晶核形成的浆液。可通过冷却反应体系来中止晶化。从达到生成第一种初级浆液混合物的所希望的再现性观点出发，一部分在步骤（3）中得到的第一种初级浆液混合物由步骤（3）循环到步骤（1），并作为步骤（1）中的晶核形成的浆液，而另一部分第一种初级浆液混合物在步骤（4）中混合是可取的。

在本发明的方法步骤（3）中，当 BET 氮吸附法测定的表面积为 $100 - 200\text{m}^2/\text{g}$ 时，在这样的结晶度下通过冷却中止晶化。最好从用于水热反应加热的初级浆液混合物中周期性取试样，并进行 X 射线粉末衍射分析。分散在取样的预浆化混合物中的沸

石的结晶度用面间距 $d = 3.85 \pm 0.07 \text{ \AA}$ 产生的衍射峰强度相对于完全结晶形 ZSM-5 族沸石的 X 射线粉末衍射图观测的对应衍射峰的强度的百分数来估计，该峰在 ZSM-5 族沸石的特征峰中是主峰，结晶度与 BET 氮吸附法测定的表面积有关。但是，因为 X 射线粉末衍射图中衍射峰的强度不仅与结晶度而且还与粒度有关，X 射线粉末衍射分析的结果不完全与 BET 氮吸附法测定的表面积一致。然而，X 射线粉末衍射分析提供了估计沸石结晶度的简便方法。通常，步骤（3）中晶化的水热反应在上述 X 射线粉末衍射分析估计的结晶度为 5—60% 下通过冷却到 30℃ 左右来中止，以便保证所希望的第一种初级浆液混合物含有用 BET 氮吸附法测定的表面积为 $100 - 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的初级沸石。

在本发明的方法步骤（4）中，至少一部分第一种初级浆液混合物与含有 SiO_2 源、 Al_2O_3 源、碱金属源和水的第二种原料混合物混合，得到第二种初级浆液混合物。

上文中有关第一种原料混合物的说明可用于第二种原料混合物的制备、PH 值调节和组分比例。

在步骤（4）中，第一种初级浆液混合物与第二种原料混合物的比值并不重要。但是，当比值太小时，在步骤（4）中混合的第一种初级浆液混合物的作用不明显，以致在步骤（5）中伴随生成沸石的晶化的水热反应再现性差。因此使细颗粒沸石的生产变得困难。另一方面，从所希望的 ZSM-5 族沸石的生产率来看，比值太大是不利的。因此，第一种初级浆液混合物一般按重量比 1 : 9—2 : 3 与第二种原料混合物混合，最好按 3 : 17—37 :

6 3，特别是按 1 : 4 - 7 : 1 3 混合。

从有效地高再现性生产细颗粒所希望的成品沸石的观点看，第二种初级浆液混合物的组成基本上与第一种初级浆液混合物的组成相同是可取的。

步骤 (2) 中使用的第一种原料混合物和步骤 (4) 中使用的第二种原料混合物可能都不含有机物，或可能含有机物。本发明使用的有机物的类型并不重要，在传统的生产 Z S M - 5 族沸石的方法中使用的任何一种有机物都可使用。代表性的有机物例子包括季铵盐类 (如四丙基铵盐)、二胺类 (如六次甲基二胺)、醇类 (如乙醇和乙二醇)、低碳烷基脲和烷基硫脲。其中，低碳烷基脲和低碳烷基硫脲是优先选用的，而低碳烷基脲是最优先选用的。

在本发明中，在不使用有机物的情况下可得到所希望的细颗粒 Z S M - 5 族沸石，例如沸石粒度为 $0.1 - 1.0 \mu\text{m}$ 或更小。但是，视反应体系而定，为了稳定地生产这样的细颗粒 Z S M - 5 沸石和提高特定种类 Z S M - 5 沸石的选择性，最好是加有机物。

在本发明的方法步骤 (5) 中，步骤 (4) 中得到的第二种初级浆液混合物加热进行水热反应，一直到获得分散在水介质中的所希望的颗粒沸石为止，其干固态颗粒沸石在 X 射线粉末衍射图中呈现出面间距为 11.1 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 $3.72 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 产生的衍射峰，并具有 B E T 氮吸附法测定的表面积 $\geq 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

第二种初级浆液混合物的水热反应一般在 $100 - 200^\circ\text{C}$ 下进行，最好是 $120 - 190^\circ\text{C}$ ，特别是 $130 - 180^\circ\text{C}$ 。

第二种初级浆液混合物的水热反应可静置下进行，或在搅拌下进行。当水热反应在搅拌下进行时，搅拌功率没有特殊限制。但是，搅拌功率一般为 $0.1 - 10 \text{ kW/m}^3$ ，最好是 $0.4 - 3 \text{ kW/m}^3$ 。

产品浆液例如可用于最终的应用，例如用作下面描述的催化剂。但是，也可从产品浆液中分离出颗粒沸石。颗粒沸石的分离可很容易用传统的方法进行。例如，用过滤产品浆液得到滤饼，洗涤滤饼并干燥经洗涤的滤饼的方法，很容易分离出颗粒沸石。

用本发明的方法生产的 ZSM-5 族颗粒沸石有有利的应用价值，例如用作吸附剂和催化剂。

用本发明可生产细颗粒沸石。从提高催化活性和延长催化剂寿命的观点看，细颗粒是最可取的。

本发明的颗粒沸石有利于催化烃类的烷基化、歧化、环化、裂化、异构化、卤化、胺化、硝化、水合和脱水。在这些反应中，不管气相或是液相，本发明的颗粒沸石都显示出极好的长期催化活性。

特别是，按照本发明的细颗粒沸石适用于在相对低温的液相反应中作为活性催化剂，此时作为催化剂的沸石的分散是一个重要因素。

代表性的相对低温液相反应的例子包括烯烃液相水合、酸和醇的酯化、酯的水解、甲醛缩合、由甲醛合成三甲醛、从苯酚和丙酮合成双酚-A 以及生产乙缩醛。

特别是，在烯烃液相水合中按照本发明生产的细颗粒 ZSM-

5族沸石的效果是明显的。而且，在环状烯烃（如环己烯）水合中按照本发明生产的细颗粒ZSM-5族沸石的效果最明显。在该反应中，作为催化剂的沸石的分散性是最重要的因素。

现在参照下述实施例对本发明作进一步详述，应认识到这些实施例不限制本发明的范围。

实施例1

（1）晶核形式的浆液的制备

将0.05 kg氢氧化钠和4 kg水加入8.0 kg的硅酸钠水溶液（ SiO_2 ：26m%， Na_2O ：7.0m%）中。在搅拌下，往所产生的溶液中加入一种由在15 kg水中溶解0.61 kg硫酸铝〔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 〕和0.1 kg 1,3-二甲基脲得到的溶液，并加入10 kg 5m%的硫酸，这样得到一种均质凝胶。将这样得到的均质凝胶装入一容量为50升的高压釜中，并在搅拌功率为0.5—1 kw/m³的搅拌下，在160℃下加热10 h，以增加水热反应效果，从而得到一种晶核形成的浆液。

在30℃下将一部分所得到的晶核形成的浆液进行过滤，在120℃下将所产生的滤饼干燥8 h，得到一种部分结晶沸石。在图4中描绘出了所得到的部分结晶沸石的X射线粉末衍射图。该X射线粉末衍射图显示出了由面间距为 11.2 ± 0.2 、 10.1 ± 0.2 、 3.85 ± 0.07 、 3.74 ± 0.05 和 3.72 ± 0.05 埃（Å）所产生的衍射峰，该峰具有ZSM-5族沸石的特征，而且由BET氮气吸附法所测得的这种部分结晶沸石的比表

面积为 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，采用 ICP（等离子体发射光谱法）所测得的上述过滤的滤液中， SiO_2 的含量为 $1.5 \text{ m}\%$ 。

（2）第一种初级浆液混合物的制备

往上述条款（1）中产生的 12.6 kg 晶核形成的浆液中加入 5.3 kg 上述硅酸钠水溶液、 0.03 kg 氢氧化钠和 2.67 kg 水，在搅拌下往所得到的溶液中加入由在 10 kg 水中溶解 0.41 kg 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 和 0.06 kg 1, 3-二甲脲所产生的溶液，并加入 6.67 kg $5 \text{ m}\%$ 的硫酸，从而得到一种 PH 值为 11.5 的均质凝胶。将所得到的均质凝胶装入一容量为 50 升的高压釜中，为了增加水热反应的效果，在 150°C 下， $0.5-1 \text{ kw/m}$ 的搅拌功率下加热 8 h 。这样，得到了第一种初级浆液混合物。

在 30°C 下，将获得的第一种初级浆液混合物的一部分进行过滤，并在 120°C 下将所产生的滤饼干燥 8 h ，得到一种初级沸石。在图 5 中描绘出所得初级沸石的 X 射线粉末衍射图。该 X 射线粉末衍射图显示出了具有 ZSM-5 族沸石特征的衍射峰，而且由 BET 氮气吸附法测得的这种初级沸石的比表面积为 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，在上述过滤的滤液中 SiO_2 的含量为 $1.6 \text{ m}\%$ 。

（3）产品浆液的制备

按上述条款（2）中基本相同的方法获得了 PH 值为 11.6 的产品浆液，所不同的是用 12.6 kg 上述条款（2）制备的第一种初级浆液混合物代替了晶核形式的浆液，而且在 150°C 下加热 30 h ，使初级沸石结晶。

将所得产品浆液过滤，并用5倍体积的水冲洗得到的滤饼，接着在 120°C 下干燥8 h，这样得到了一种颗粒沸石。图6中描绘出了所得颗粒沸石的X射线粉末衍射图。从X射线粉末衍射图可清楚看出，该颗粒沸石是ZSM-5族沸石。

同时，在图7中显示出了该颗粒沸石的扫描电子显微照片。从图7也可清楚地看出，所制得的沸石以棒状形式存在，其最窄部分的厚度为 $0.4\ \mu\text{m}$ 或更小。

而且在 500°C 下，在循环空气中，将干燥的颗粒沸石焙烧6 h。将焙烧后的沸石置于1 N的硝酸中以形成10 m%的浆液，并在 60°C 下加热4 h以加速离子交换。将所得浆液过滤，用5倍的水冲洗滤饼，接着在 120°C 下干燥10 h，从而获得一种氢型的颗粒沸石。该颗粒沸石的酸中心数目采用前述的胺吸附法测定。结果发现，外表面酸中心的数目与酸中心的总数之比值为0.10。

实施例2

(1) 第一种初级浆液混合物的制备

往11.6 kg由实施例1条款(2)中获得的第一种初级浆液混合物中加入5.6 kg与实施例1相同的硅酸钠水溶液和6.9 kg的水。将所产生的溶液装入一容量为50升的高压釜中，在 $0.5-0.8\ \text{kW}/\text{m}^3$ 的搅拌功率下，用泵在20分钟内将在10 kg水中溶解0.3 kg硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 和10 g 1,3-二甲脲的溶液加入已置于高压釜中的溶液中，并在10分钟内用泵将7.6 kg 4.6 m%的硫酸送入高压釜，从而得到一种均质凝胶。由此得到的均质凝胶在 180°C 下加热4 h以增加水热反应效果。从而获得一种预浆化混合物。

将所得预浆化混合物冷却到 30°C ，接着在 120°C 下干燥 8 h，得到一种初级沸石。其X射线粉末衍射图对应于ZSM-5族沸石的衍射图。采用BET氮气吸附法测得这种初级沸石的比表面积为 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2) 产品浆液的制备

往 11.6 g 上述条款 (1) 中获得的第一种初级浆液混合物中加入 5.6 g 上述硅酸钠溶液和 6.9 kg 水。将所产生的溶液装入一容量为 50 升的高压釜中，在 $0.4-0.7\text{ kw/m}^3$ 的搅拌功率下，用泵在 15 分钟内将在 10 kg 水中溶解 0.3 kg 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 和 10 g 1,3-二甲脲的溶液加入已置于高压釜的溶液中，并在 10 分钟内用泵将 7.6 kg 4.6 m% 的硫酸送入高压釜，从而得到一种均质凝胶。在 155°C 下，将由此得到的均质凝胶加热 22 h 以晶化初级沸石，从而得到一种产品浆液。

将所得产品浆液过滤，并用 5 倍体积的水冲洗滤饼，接着在 120°C 下干燥 8 h，这样得到一种颗粒沸石。其X射线粉末衍射图见图 8。该X射线衍射图对应于ZSM-5族沸石的衍射图。采用BET氮气吸附法测得的这种颗粒沸石的比表面积为 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 。其扫描电子显微照片见图 9。从图 9 可见，所制得的沸石含有表面粗糙粒度约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒。

按与实施例 1 基本相同的方法将该颗粒沸石转变成H型。采用胺的吸附法测得，外表面酸中心的数目与酸中心总数之比值为 0.15。

实施例 3

(1) 第一种初级浆液混合物的制备

往 11.6 kg 由实施例 2 条款 (1) 中获得的第一种初级浆液混合物中加入 5.7 kg 与实施例 1 相同的硅酸钠水溶液和 2.2 kg 水, 得到一种均匀的浆液, 在搅拌下用泵在 15 分钟内加入在 10 kg 水中溶解 0.42 kg 硫酸铝

$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 的溶液, 并用泵在 10 分钟内加入一种在 6 kg 水中溶解 0.26 kg 硫酸的溶液, 得到一种凝胶, 在容量为 50 升的高压釜中, 在 168℃ 下, 将所得凝胶加热 8 h, 以增加水热反应的效果, 从而获得第一种初级浆液混合物。

将所获得的第一种初级浆液混合物冷却到 30℃, 并将其中一部分进行过滤, 将所产生的滤饼在 120℃ 下干燥 8 h, 得到一种初级沸石, 其 X 射线粉末衍射图见表 10, 其 X-射线线粉末衍射图表明所得初级沸石是 ZSM-5 族沸石。

采用 BET 氮气吸附法测得其比表面积为 $153 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在上述过滤得到的滤液中, SiO_2 的含量为 1.25 m%。

(2) 产品浆液的制备

往上述条款 (1) 中得到的 11.6 kg 第一种初级浆液混合物中, 加入 5.7 kg 上述硅酸钠水溶液和 2.2 kg 水, 从而得到一种均匀的浆液。在搅拌下, 用泵在 20 分钟内将在 10 kg 水中溶解 0.42 kg 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 的溶液加到所产生的浆液中, 并用泵在 10 分钟内加

入在 6 k g 水中溶解 0 . 2 6 k g 硫酸的溶液，得到一种凝胶，将这样制得的凝胶装入一容量为 5 0 升的高压釜中，然后，在 2 5 0 r p m（每分转数）的搅拌下，在 1 6 8 °C 下加热 2 0 h，以加速晶化，这样，制得产品浆液。

将所得产品浆液过滤，用 5 倍体积的水洗涤所产生的滤饼，接着在 1 2 0 °C 下干燥 8 h，这样制得一种颗粒沸石。其 X 射线粉末衍射图见表 1 1。从 X—射线粉末衍射图可以看出，该颗粒沸石为 Z S M—5 族的颗粒沸石。该颗粒沸石的扫描电子显微图片见图 1 2。从图 1 2 可以看出，所制得的 Z S M—5 含有带粗糙表面、粒度约为 1 μ m 的颗粒。而且，往过滤和水洗后得到的滤饼中加入 1 N 的硝酸，以形成 1 0 m % 的浆液，该浆液在 6 0 °C 下加热 4 h 以增加离子交换效果，将产生的浆液过滤，得到一种滤饼，将所得滤饼用 5 倍体积的水冲洗，接着在 1 2 0 °C 下干燥，从而制得一种 H 型沸石。

所得 H 型沸石的 X—射线粉末衍射图见图 1 3。采用胺吸附法测得的外表面酸中心数与酸中心总数之比值为 0 . 2 0。

采用荧光 X—射线分析法测得这种颗粒沸石的 S i O₂ / A l₂ O₃ 的摩尔比为 2 8，采用 B E T 氮气吸附法测得的比表面积为 3 2 5 m² / g。

实施例 4

（1）晶核形成的浆液的制备

往 5 . 3 5 k g 实施例 1 中所采用的硅酸钠水溶液中加入 2 . 5 k g 水，在搅拌下，于室温用泵在约 3 0 分钟内往所产生的

溶液中加入在 1.5 Kg 水中溶解 0.4 Kg 硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O]$ 和 0.26 Kg 硫酸的溶液，从而得到一种均匀凝胶，在 250 r.p.m 的搅拌下，将这样制得的均质凝胶在 170 °C 加热 30 h，得到一种含部分结晶沸石的晶核形式的浆液。

将这样得到的晶核形成的浆液冷却到 30 °C，将其中一部分过滤，接着在 120 °C 下干燥 8 h，从而得到一种干燥的部分结晶沸石，它的 X-射线粉末衍射图示于图 1.4 中。该部分结晶沸石的 X-射线粉末衍射图对应于 ZSM-5 族沸石的衍射图。

而且，采用 BET 氮气吸附法测得的该部分结晶沸石的比表面积为 120 m²/g。

(2) 第一种初级浆液混合物的制备

往上述条款 (1) 制得的 11.6 Kg 晶核形成的浆液中加入 5.65 Kg 上述硅酸钠水溶液、30 g 氢氧化钠和 2.2 Kg 水，得到一种均匀的浆液，将这样制得的均匀浆液装入一容量为 50 升的高压釜中，接着，在用锚形搅拌叶片，以 200 r.p.m 的搅拌下，用泵在约 20 分钟内将 10 Kg 水中溶解 0.42 Kg 的硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O]$ 的溶液加入高压釜，并在 15 分钟内往所产生的浆液中加入在 5 Kg 水中溶解 0.3 Kg 硫酸的溶液。在上述操作过程中所使用的搅拌功率在 0.3—0.8 kW/m³ 范围内变化，随后，将混合物的温度升高到 170 °C，并进行 8 h 的水热反应，从而制得第一种初级浆液混合物。

将所得第一种初级浆液混合物冷却到 30°C ，并将其中一部分过滤，接着在 120°C 下干燥8 h，得到初级沸石，其X-射线粉末衍射图见图15。该X射线粉末衍射图表明，所制得的初级沸石为ZSM-5族沸石。

采用BET氮气吸附法测得该初级沸石的比表面积为 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 。

(3) 第一种初级浆液混合物的制备

采用与上述条款(2)基本相同数量的原料和在基本相同条件下，进行水热合成反应，所不同的是用 11.6 kg 上述条款(2)制得的第一种初级浆液混合物代替了晶核形成的浆液，这样得到了一种初级浆液混合物。

将这样得到的第一种初级浆液混合物冷却到 30°C ，并将其中一部分过滤，接着在 120°C 下干燥8 h。这样制得初级沸石，其X-射线粉末衍射图对应于ZSM-5族沸石的衍射图，采用BET氮气吸附法测得的该初级沸石的比表面积为 $165\text{ m}^2/\text{g}$ 。

(4) 第一种初级浆液混合物的制备

采用与上述条款(2)基本相同数量的原料和在基本相同的条件下进行水热合成反应，所不同的是用 11.6 kg 上述条款(3)制得的第一种初级浆液混合物代替了晶核形成的浆液，这样得到了第一种初级浆液混合物。

将这样得到的第一种初级浆液混合物冷却到 30°C ，并将其中一部分过滤，接着在 120°C 下干燥8 h，这样制得初级沸石，其

X射线粉末衍射图对应于ZSM-5族沸石的衍射图，采用BET氮气吸附法测得的该初级沸石的比表面积为 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 。

从上面的条款(2)、(3)和(4)获得的结果可明显看出，在本发明的方法中，第一种初级浆液混合物的可再现性极好。

(5) 产品浆液的制备

将 11.6 kg 上面条款(4)制得的第一种初级浆液混合物与上面条款(2)中所采用的基本相同量的原料混合，得到一种均匀凝胶，凝胶成分的摩尔比如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36.6$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.266$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2 = 0.200$ 。

将该凝胶装入一容量为 50 升的高压釜中，然后，在搅拌功率为 $0.5-0.8\text{ kw}/\text{m}^3$ 的搅拌下，在 150°C 下加热 30 h ，从而得到一种含颗粒沸石的产品浆液。将所得产品浆液过滤，用 5 倍体积的水冲洗所产生的滤饼，接着在 120°C 下干燥 8 h ，从而得到一种干燥的颗粒沸石，其X-射线粉末衍射图见图16。从X射线粉末衍射图可以看出，所制备的颗粒沸石为ZSM-5族颗粒沸石，采用荧光X-射线分析测得该颗粒沸石 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 28 。

而且，采用BET氮气吸附法测得的该颗粒沸石的比表面积为 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 。

该颗粒沸石的扫描电子显微图片见图17，从图17可以看出，所制得的沸石含有表面粗糙、粒度约为 $0.5-1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒。

而且，将由过滤和水洗制得的上述滤饼置于 1 N 的硝酸中，形成 10 m% 的浆液，该浆液在 60 °C 下加热 4 h 以加快离子交换，将所产生的浆液过滤得到一种滤饼，用 5 倍体积的水洗涤该滤饼，得到一种 H 型沸石。

所得 H 型沸石的 X-射线粉末衍射图见图 18，采用胺吸附法测得外表面酸中心数与酸中心总数之比值为 0.18。

实施例 5

(1) 第一种初级浆液混合物的制备

往 10.5 kg 在实施例 4 条款 (3) 中得到的第一种初级浆液混合物中加入一种溶液，该溶液为在 2.21 kg 水中溶解 5.65 kg 与实施例 1 所采用的相同硅酸钠水溶液、28 g 氢氧化钠和 45 g 铝酸钠，从而得到一种均匀的浆液，将该均匀浆液装入一容量为 50 升的高压釜中，在 150 rpm 的搅拌下，用泵在约 30 分钟内将在 10 kg 水中溶解 0.424 kg 硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O]$ 的溶液加入装在高压釜中的浆液中，并且，用泵在约 15 分钟内将在 5.84 kg 水中溶解 0.2 kg 硫酸所得溶液加入所产生的浆液中，从而制得一种均质凝胶，随后，将该凝胶的温度升到 180 °C，进行 5 h 的水热反应，得到第一种初级浆液混合物。

将这样制得的第一种初级浆液混合物冷却到 30 °C，将其中一部分过滤，接着在 120 °C 下干燥 8 h，这样得到一种初级沸石，所得初级沸石的 X-射线粉末衍射图对应于 ZSM-5 族沸石的衍射图。

采用BET氮气吸附法测得该初级沸石的比表面积为155 m^2/g 。

溶解在上述过滤得到的滤液中的 SiO_2 的含量为2.5 m%。

(2) 产品浆液的制备

往10.5 kg上面条款(1)得到的第一种初级浆液混合物中加入一种溶液,该溶液为在2.21 kg水中溶解了5.65 kg上述硅酸水溶液、28 g氢氧化钠和20 g铝酸钠,从而得到一种均匀的浆液,将该均匀浆液加入一容量为50升的高压釜中,在150 rpm的搅拌下,用泵在约30分钟内将在10 kg水中溶解0.424 kg硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 的溶液加入装在高压釜中的浆液中,并用泵在约15分钟内将在5.84 kg水中溶解0.2 kg硫酸所得溶液加入所产生的浆液中,从而得到一种均质凝胶,随后,将该凝胶的温度升到165 $^{\circ}\text{C}$,持续20 h,得到一种含颗粒沸石的产品浆液。

过滤所得产品浆液,并用5倍体积的水洗涤所产生的滤饼,随后,将洗过的滤饼置于1 N的硝酸中,制得10 m%的浆液,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下将该浆液加热4 h,以加速离子交换。

过滤这样得到的浆液,并用5倍体积的水洗涤所产生的滤饼,接着在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥8 h,从而制得一种干燥的H型沸石。

该H型沸石的X-射线粉末衍射图见图19,从图19可清楚看出,该沸石是ZSM-5族沸石,其扫描电子显微图片见图20,从图20可清楚看出,该沸石是粒度为约0.05 μm 极细

的颗粒。

采用胺吸附法测得外表面酸中心数与酸中心总数之比值为 0.3，采用 BET 氮气吸附法测得该颗粒 ZSM-5 沸石的比表面积为 $360 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

实施例 6

采用含有实施例 4 条款 (5) 中制得的 H 型沸石的浆液作为催化剂，在如下条件下，在下述反应器装置中进行环己烯水合，制备环己醇。

反应器装置：内容为 1 升的不锈钢高压釜，其中安装了一种用于从浆液中分离油（环己烯和环己醇）的分离器

反应器的油容量：240 ml

浆液容量：240 ml

浆液中的沸石（催化剂）含量：30 m%

环己烯的进料速率：166 ml/h

反应温度：120 °C

在反应器装置中装入 240 ml 浆液，在搅拌下以上述速率加入环己烯，从分离器中通过溢流孔连续分出油，用泵每隔 24 h 脉冲进新鲜水，以补偿水合反应所消耗掉的水。

从反应开始到 500 小时后所测得的溢流油中环己醇的浓度列于表 1 中。

从表 1 可清楚地看出，本发明的颗粒沸石显示出高的催化活性、随着时间的消逝活性降低极小。

表 1

反应时间 (h)	环己醇的含量 (m%)
1 0	1 2 . 8
2 0 0	1 0 . 8
5 0 0	9 . 5

对照实施例 1

按与实施例 4 条款 (1) 基本相同的方法进行水热反应，得到一种含分散在水中的比表面积为 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 沸石的浆液。将所得浆液冷却到 30°C ，过滤、并用 5 倍体积的水洗涤所产生的滤饼、接着在 120°C 下干燥 8 h，这样得到一种干燥的沸石。

这样制得的沸石的 X 射线粉末衍射图见图 2 1，从图 2 1 可清楚看出，该沸石几乎未结晶。

按与实施例 4 条款 (1) 基本相同的方法进行水热反应，得到一种含分散在水中的固体的浆液，该固体含有比表面积为 $205 \text{ m}^2 / \text{g}$ 的沸石、丝光沸石和 α -石英。

上述固体的 X-射线粉末衍射图见图 2 2。

上述结果表明，水热反应过程中如果不用晶核形成的浆液，第一种初级浆液混合物的再现性差。

对照实施例 2

采用与实施 4 条款 (5) 基本相同的原料组成和在基本相同的条件下进行水热反应, 所不同的是使用含在对照实施例 1 中制得的几乎未结晶的沸石的浆液取代第一种初级浆液混合物。

将所产生的产品浆液冷却到 30°C , 过滤, 得到滤饼, 用水洗涤滤饼, 接着在 120°C 下干燥 8 h, 这样, 制得一种干燥的颗粒沸石。

其 X-射线粉末衍射图见图 2 3, 从图 2 3 可清楚看出, 沸石的晶化还不完全, 采用 BET 氮气吸附法测得的比表面积为 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 。

上述结果表明, 当在水热反应中采用比表面积小于 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 的第一种初级浆液混合物时, 该沸石的晶化速率极其缓慢。

对比实施例 3

采用与实施例 4 条款 (5) 基本相同的原料组成和在基本相同的条件下进行水热反应, 所不同的是采用含有对照实施例 1 中得到的沸石、丝光沸石和 α -石英的浆液。

将所产生的浆液冷却到 30°C , 过滤, 得到滤饼, 用水洗涤滤饼, 接着在 120°C 下干燥 8 h, 其结果是得到了一种固体产物。

其 X-射线粉末衍射图表明该固体产物为沸石、丝光沸石和 α -石英的混合物。

对照实施例 4

采用与实施例 3 条款 (2) 基本相同的原料组成和基本相同的条件进行水热反应, 所不同的是采用实施例 3 条款 (2) 中获得的产品浆液代替了第一种初级浆液混合物。

将所产生的浆液冷却到 30°C ，过滤，得到滤饼，用水洗涤滤饼，接着在 120°C 下干燥 8 h ，这样得到一种颗粒的沸石。

从其 X-射线粉末衍射图可以看出，该颗粒沸石为 ZSM-5 族沸石，扫描电子显微图片见图 2 4，从图 2 4 清楚可见，该沸石含有表面粗糙、粒度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒。

并且，将由过滤和水洗制得的上述滤饼置于 1 N 的硝酸中，制得 $10\text{ m}\%$ 的浆液，在 60°C 下加热 4 h 以加速离子交换。过滤所制得的浆液并用水洗涤，接着在 120°C 下干燥 8 h ，从而得到一种干燥的 H 型沸石，对该沸石来说，采用胺吸附法测得的外表面酸中心数与酸中心数之比值为 0.028 。

从上面的结果可以发现，采用比表面积大于 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 的第一种初级浆液混合物不可能制得细小的沸石颗粒。

对照实施例 5

往实施例 3 条款 (1) 中得到的第一种初级浆液混合物中加入 5.7 kg 与实施例 3 条款 (1) 相同的硅酸钠水溶液和 2.2 kg 水，从而得到一种均匀的浆液，在搅拌下用泵往该均匀浆液中加入一种在 10 kg 水中溶解 0.42 kg 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 的溶液，并用泵加入一种在 6 kg 水中溶解 0.26 kg 硫酸的溶液，这样得到一种凝胶，将所得凝胶装入一容量为 50 升的高压釜中，然后，在 250 rpm 的搅拌下，在 160°C 下加热 20 h ，从而加速水热反应，这样制得一种浆液。

将所得浆液冷却到 30°C ，过滤，用水洗涤所产生的滤饼，接

着在 120 下干燥 8 h，这样制得一种干燥固体。

其 X—射线粉末衍射图见图 2 5，从该 X—射线粉末衍射图可以看出，该固体为 ZSM—4 族沸石，其扫描电子显微图片见图 2 6，从图 2 6 可以看出，所制得的沸石含有表面粗糙、粒度约为 2 μ m 的颗粒。

并且，将过滤和水洗后得到的上述滤饼加入 1 N 的硝酸中，产生 10 m% 的浆液，在 60 °C 下加热 4 h 以加速离子交换，过滤所产生的浆液，得到滤饼，用水洗涤所得滤饼，接着在 120 °C 下干燥 8 h，从而得到一种 H 型沸石，对该沸石来说，采用胺吸附法测得其外表面酸中心数与酸中心总数之比为 0 . 025，这么小的比值可能是由于第一种初级浆液混合物的量低达 7 . 5 m% 所至（基于混合物总量）

对照实施例 6

在与实施例 6 基本相同的条件下进行环己烯水合反应制备环己醇，所不同的是采用对照实施例 4 中获得的 H 型沸石作为催化剂。

从反应开始到 500 h 后在溢流油中环己醇的浓度见表 2。

从表 2 可明显看出，当采用含有大粒径颗粒的沸石催化剂时，水合活性低，活性降低快。

表 2

反应时间 (h)	环己醇的含量 (m%)
1 0	1 1 . 9
2 0 0	1 0 . 0
5 0 0	8 . 0

参照实施例

将 5 . 6 5 k g 与实施例 1 相同的硅酸钠水溶液、 2 8 g 氢氧化钠和 2 0 g 铝酸钠加入 2 . 2 1 k g 水中，从而得到一种均匀溶液，往该溶液中加入 8 k g 由过滤实施例 5 条款 (1) 制得的第一种初级浆液混合物的滤液，从而制得一种均匀的溶液，将这样制得的溶液装入一容量为 5 0 升的高压釜中，在 1 5 0 r p m 的搅拌下，用泵在约 3 0 分钟内，将一种在 1 0 k g 水中溶解 0 . 4 2 4 k g 硫酸铝 $[Al_2 (SO_4)_3 \cdot 16H_2O]$ 的溶液。用泵在约 1 5 分钟内加入一种在 5 . 8 4 k g 水中溶解 0 . 2 k g 硫酸的溶液，从而制得一种均匀的凝胶，随后，在 1 6 5 °C 下将该凝胶加热 2 0 h 以加速水热反应，这样得到一种产品浆液。

过滤所得产品浆液，用 5 倍体积的水洗涤所产生的滤饼，接着在 1 2 0 °C 下干燥 8 h，从而得到一种干燥的固体，从其 X-射线粉末衍射图可以看出，该固体为含有痕量丝光沸石的 ZSM-5 族沸石，其扫描电子显微图片见图 2 7，从该显微图片可以看出，该

沸石含有表面粗糙、粒度约为 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒。

而且，用与实施例 5 条款 (2) 基本相同的方法将该沸石转变成 H 型，对该 H 型沸石来说，采用胺吸附法测得其外表面酸中心数与酸中心总数之比为 0 . 0 4。从上可清楚看出，甚至是第一种初级浆液混合物的滤液也能有效产生细小的沸石颗粒。

图.1

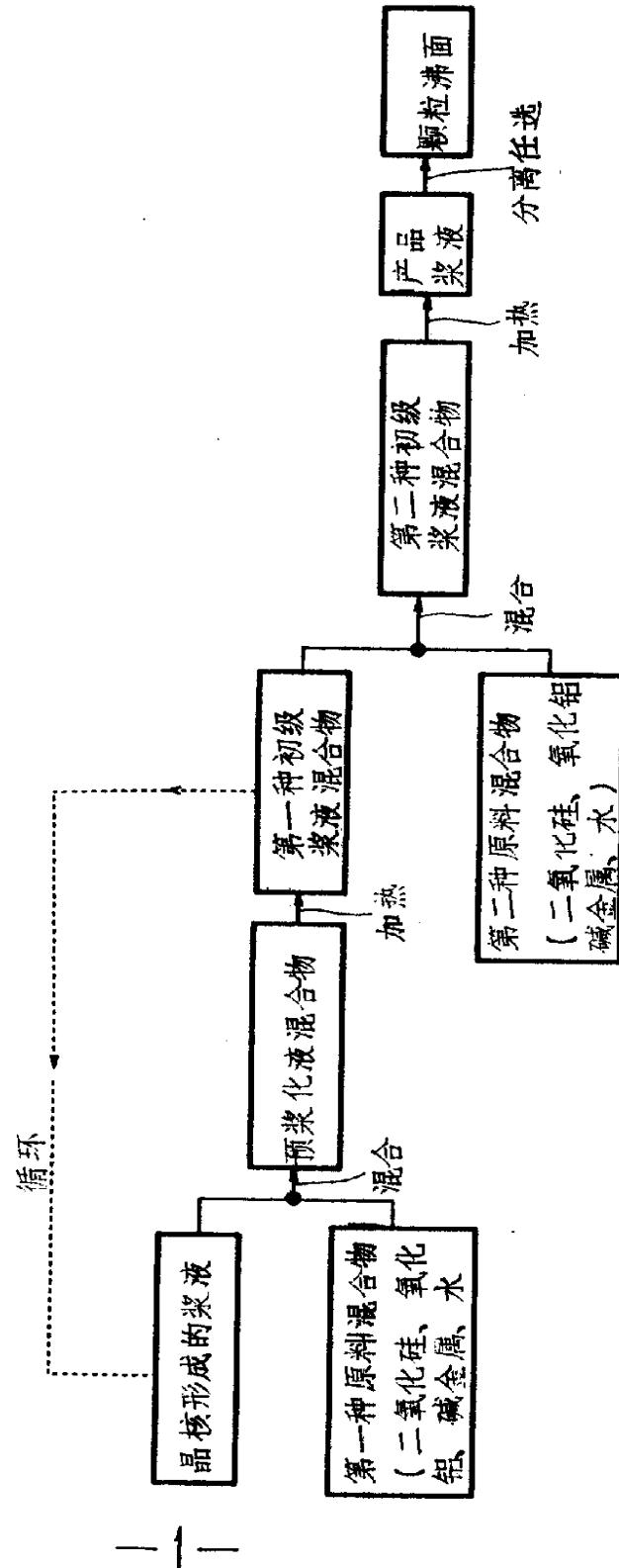


图.2



图. 3



5 μ m

图 4

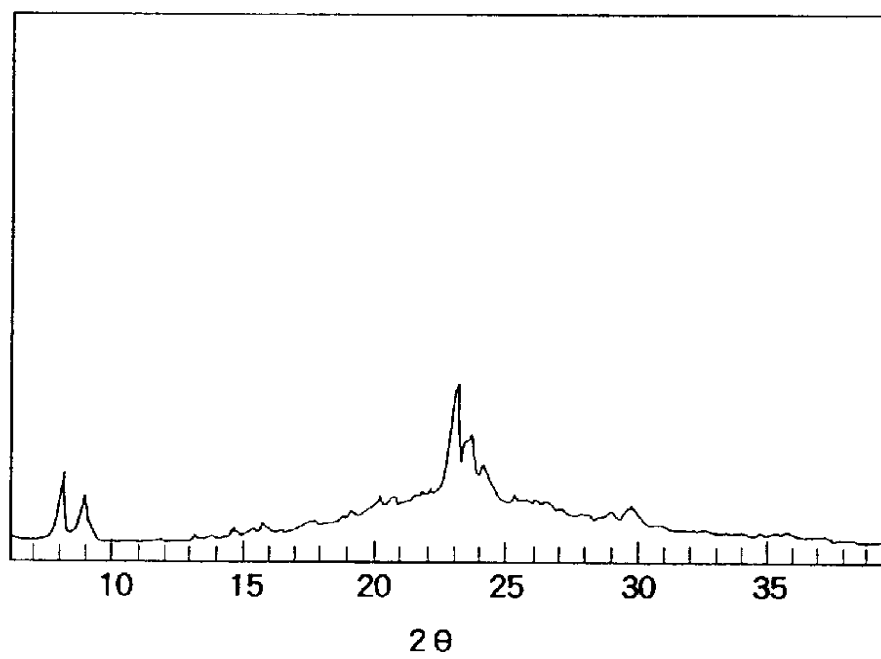


图. 5

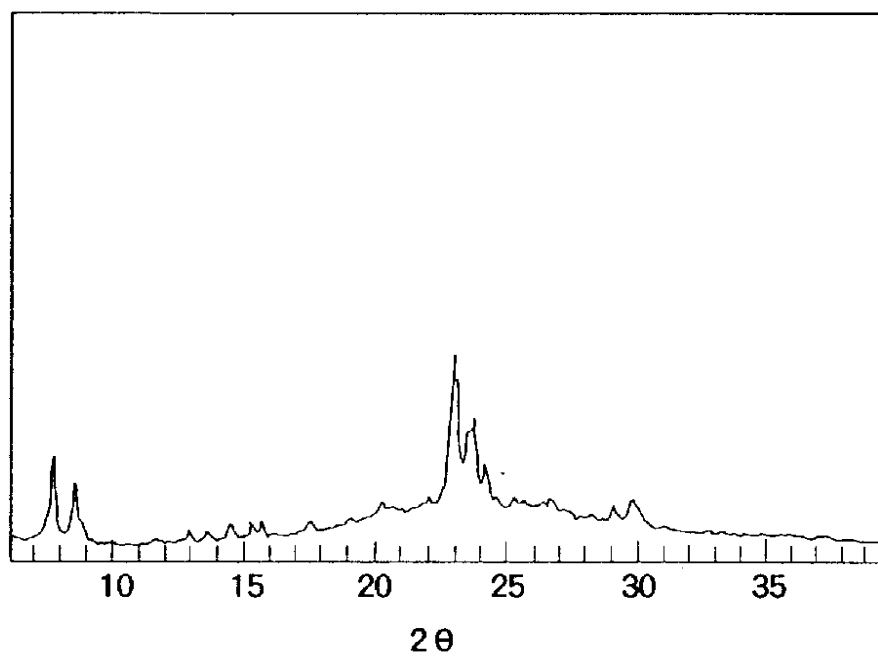


图. 6

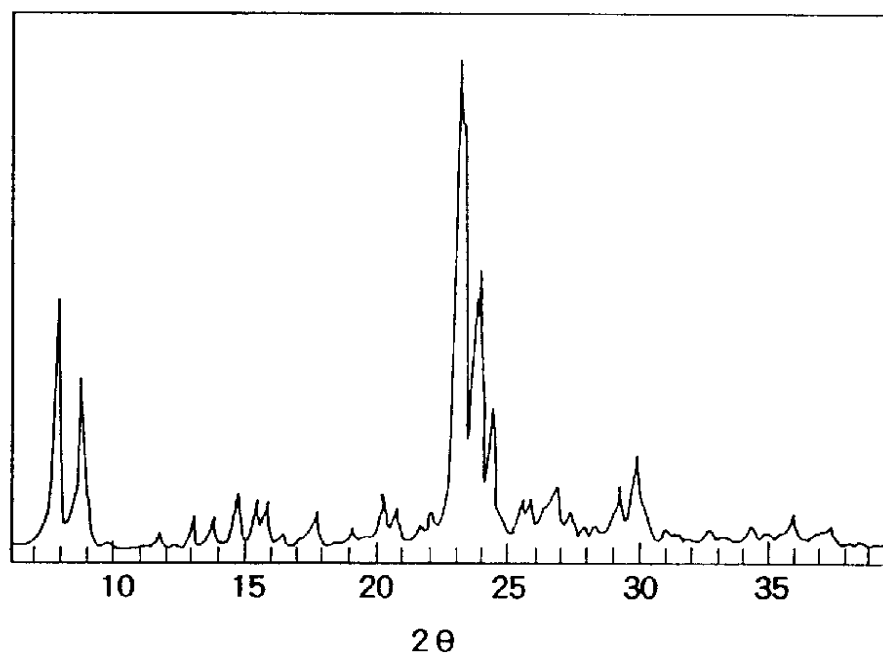


图. 7



5 μ m

图. 8

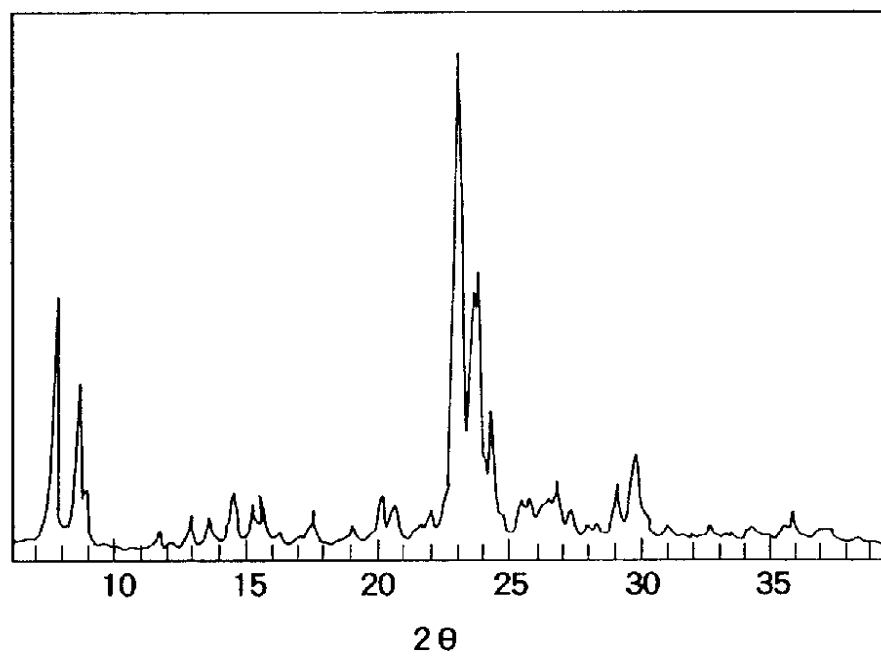


图.9



0.6 μm

图.10

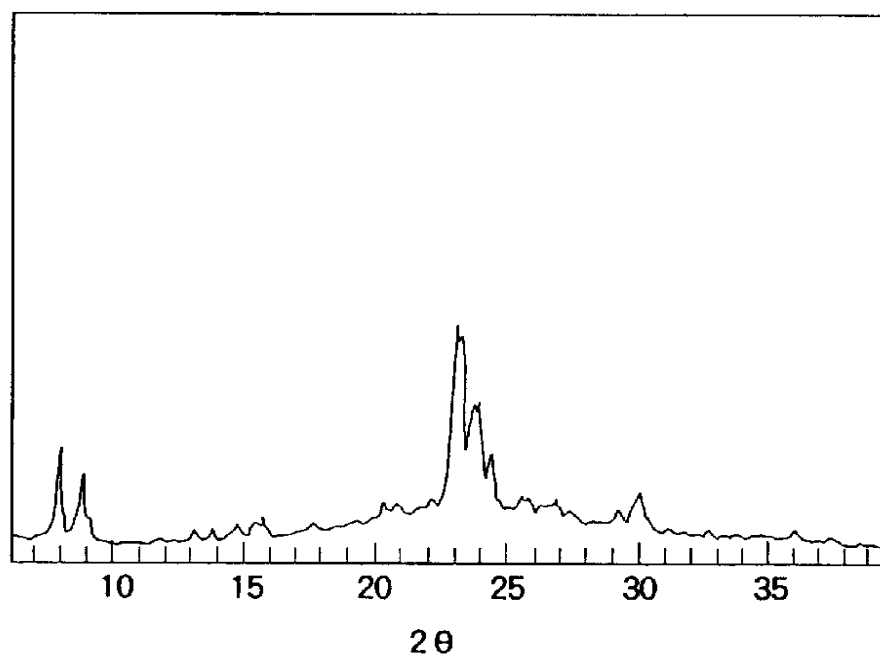


图. 11

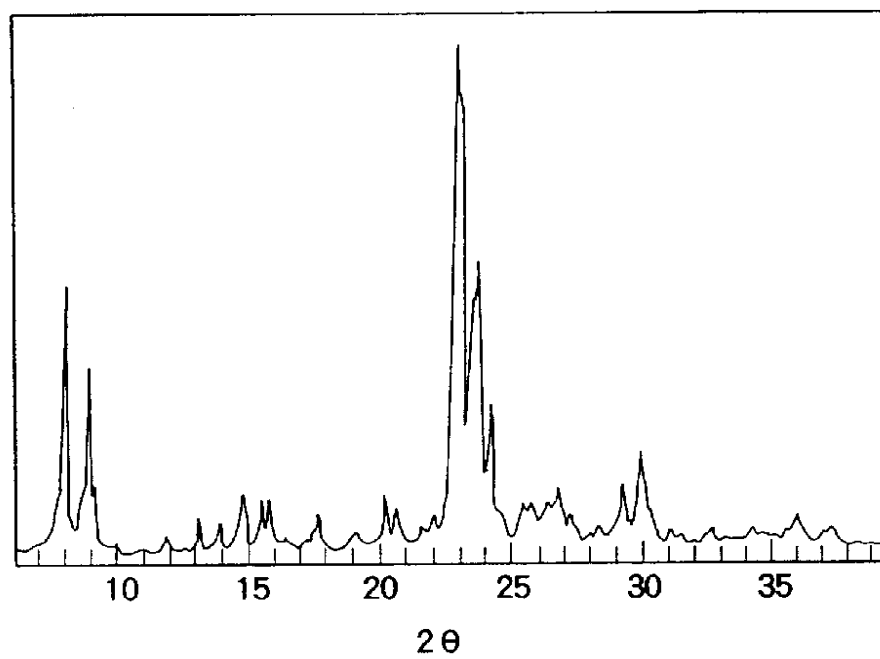


图.12



图. 13

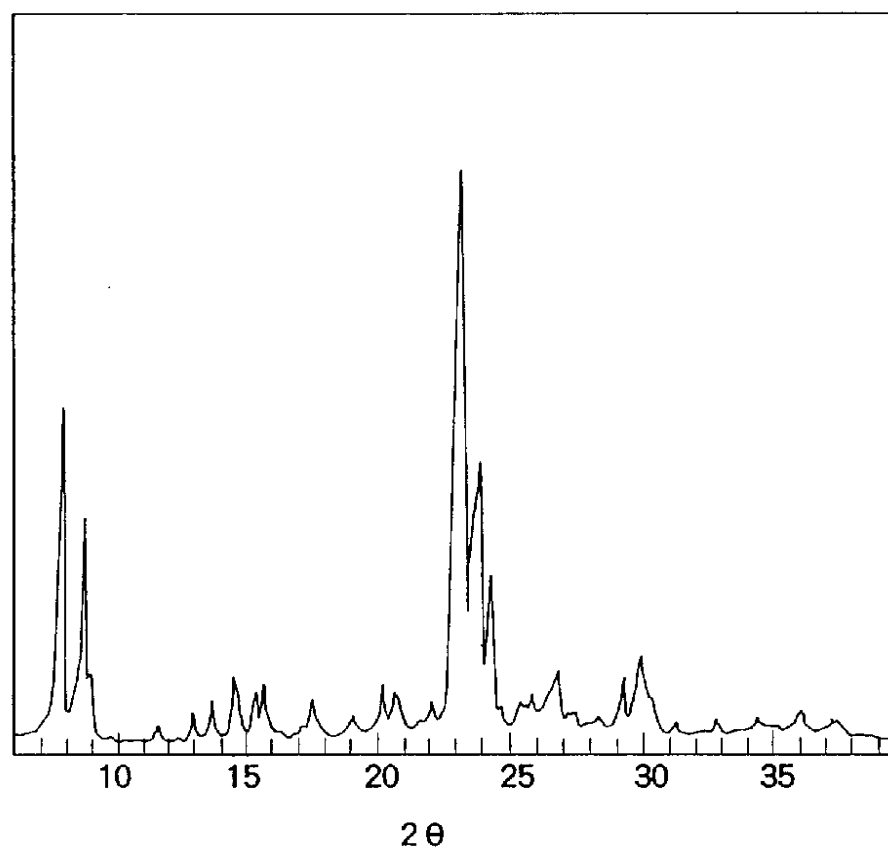


图. 14

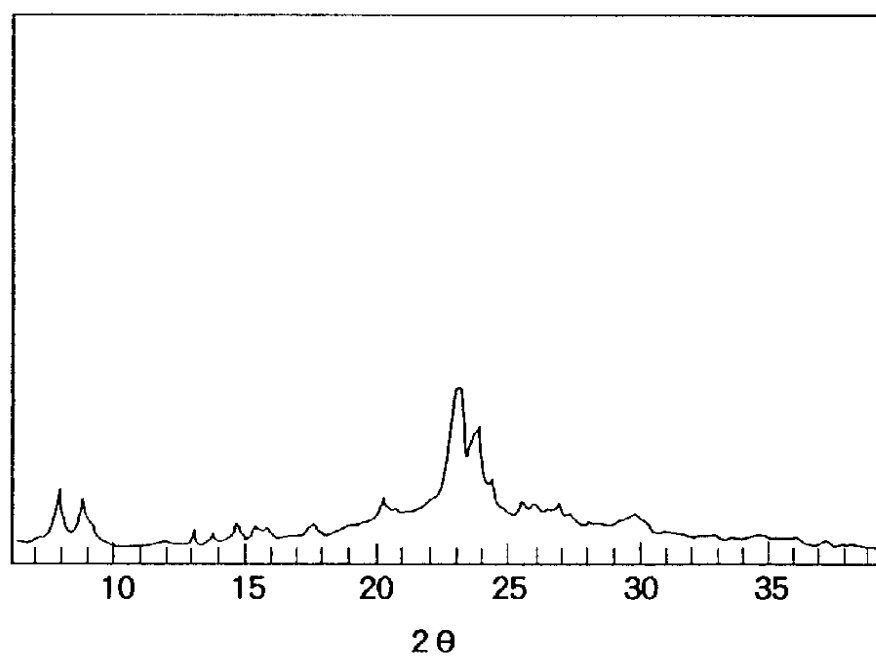


图.15

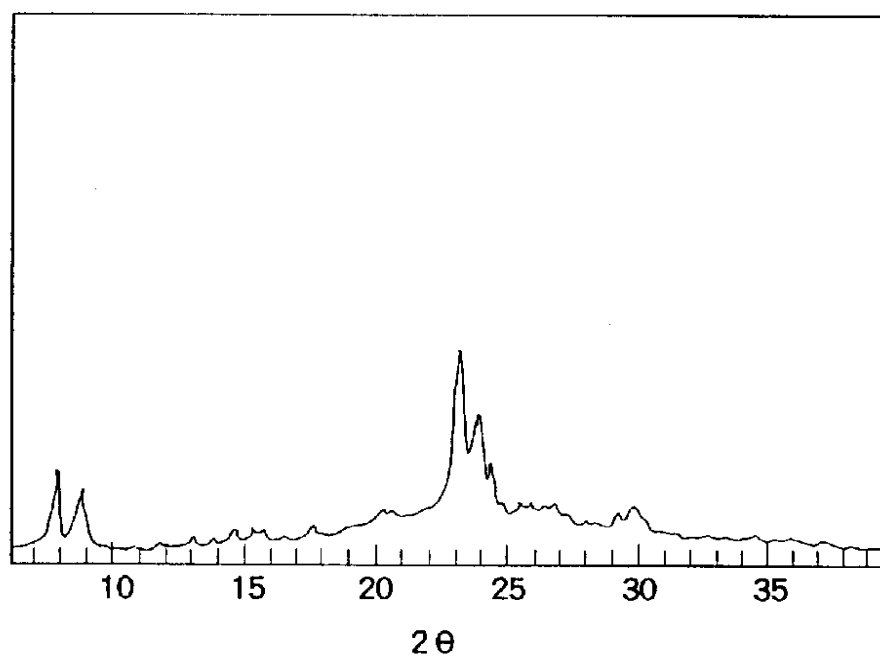


图.16

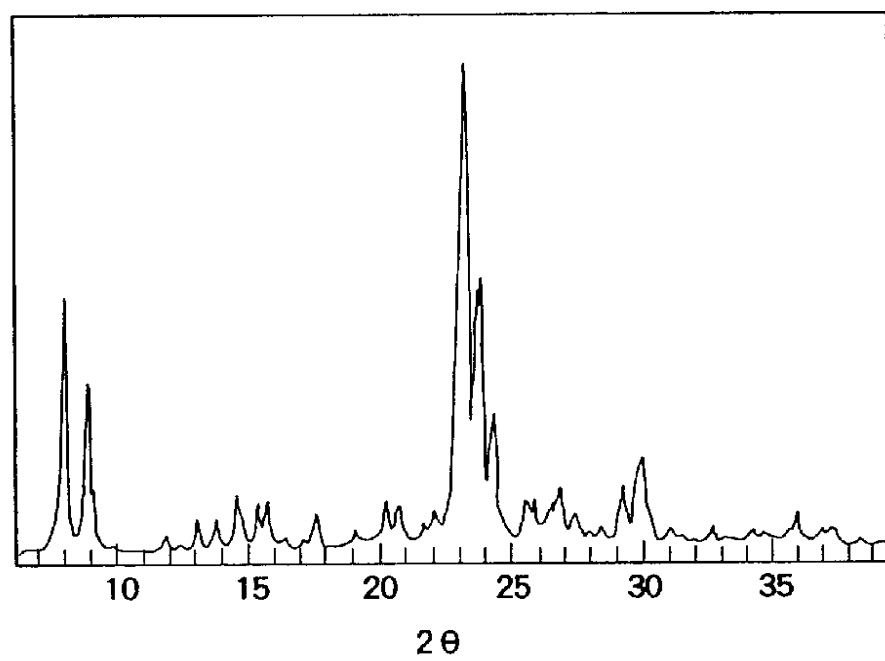


图.17



↔
2 μ m

图. 18

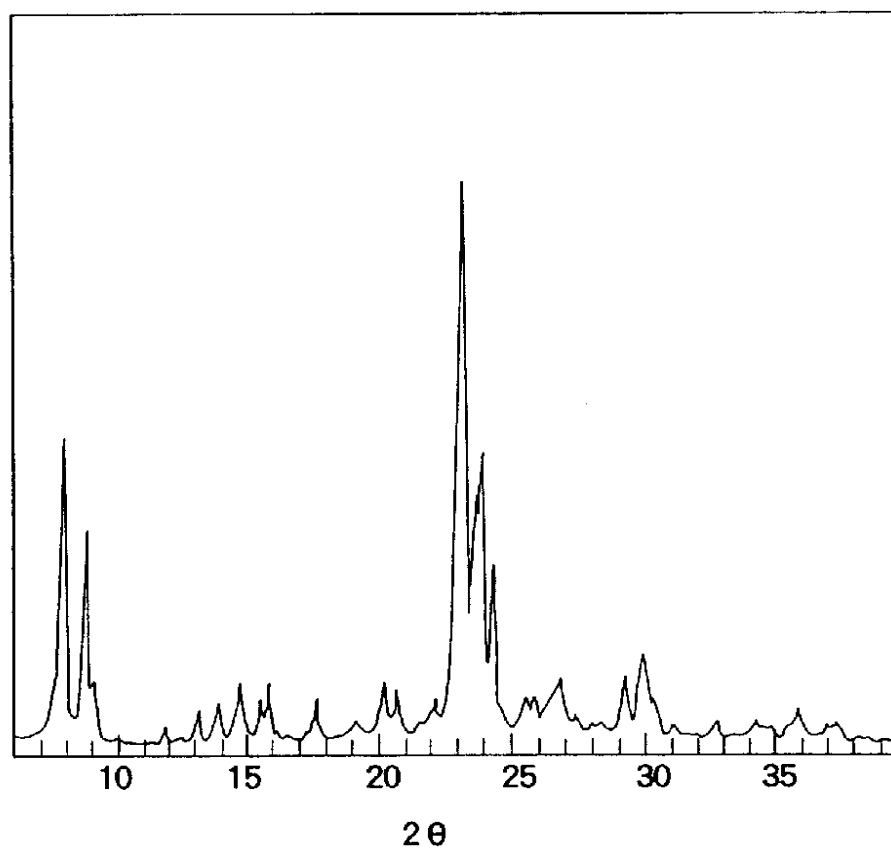


图. 19

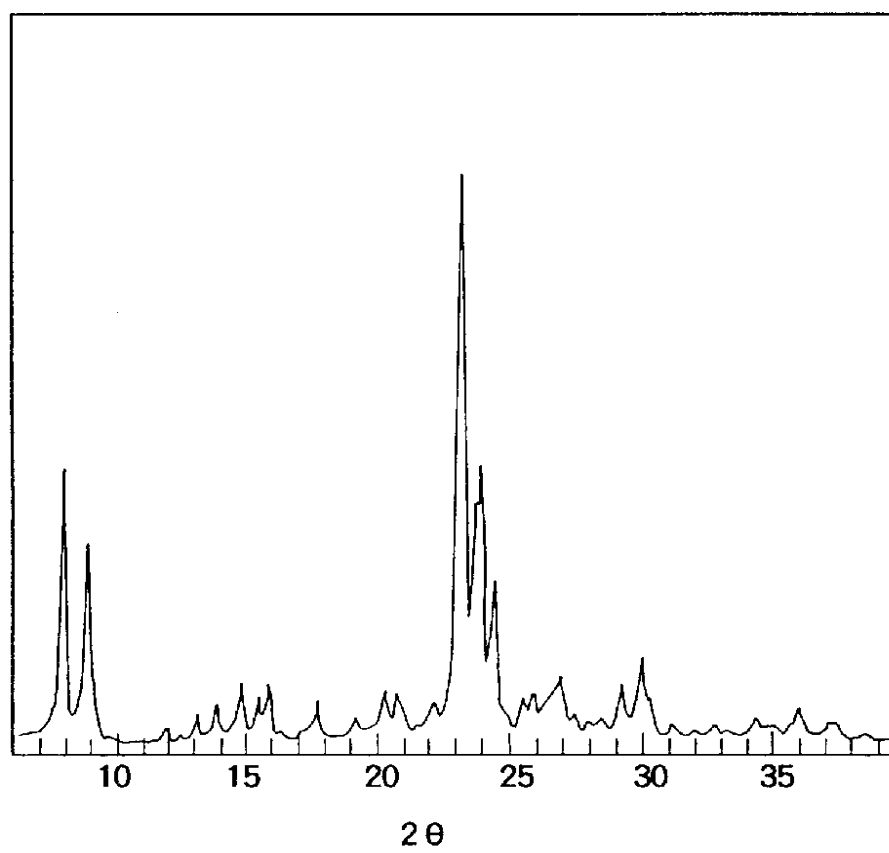


图.20



← 0.6 μm →

图.21

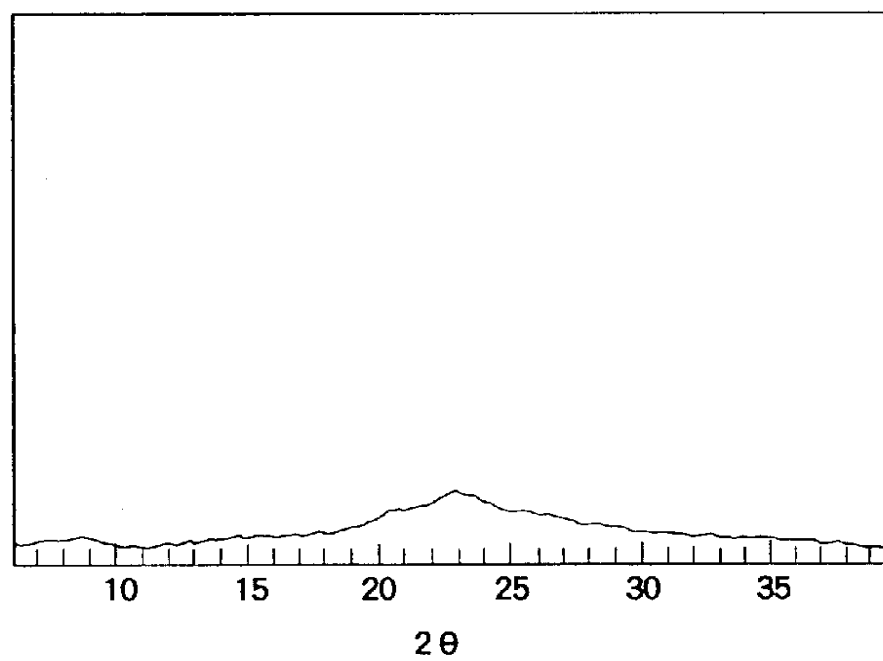


图.22

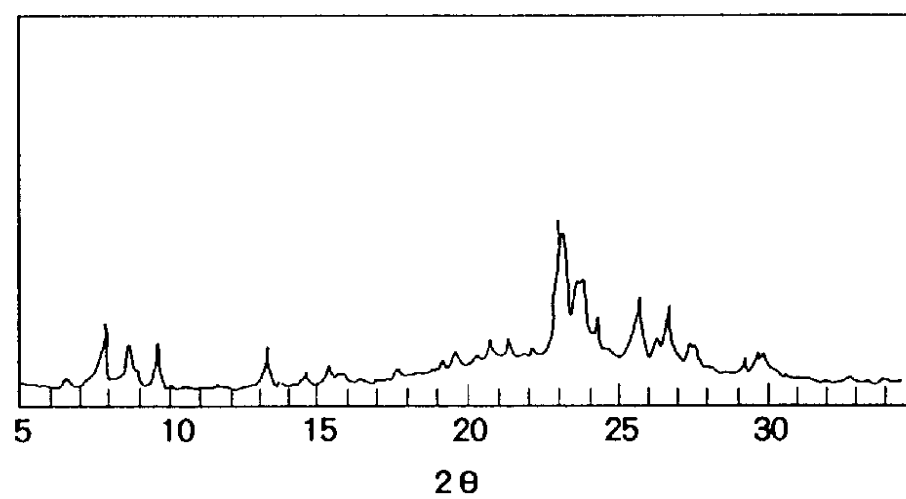


图. 23

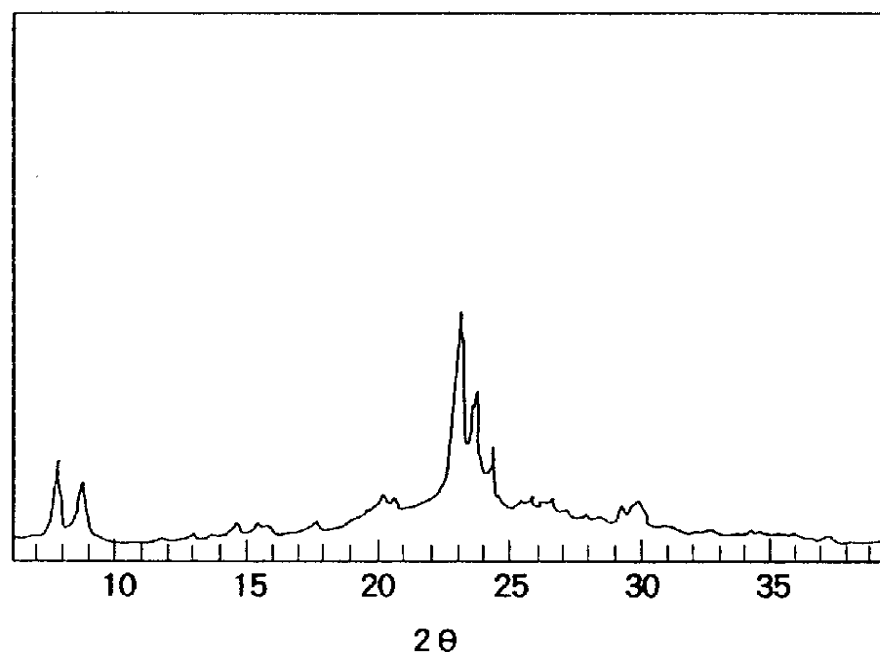


图.24



10 μ m

图. 25

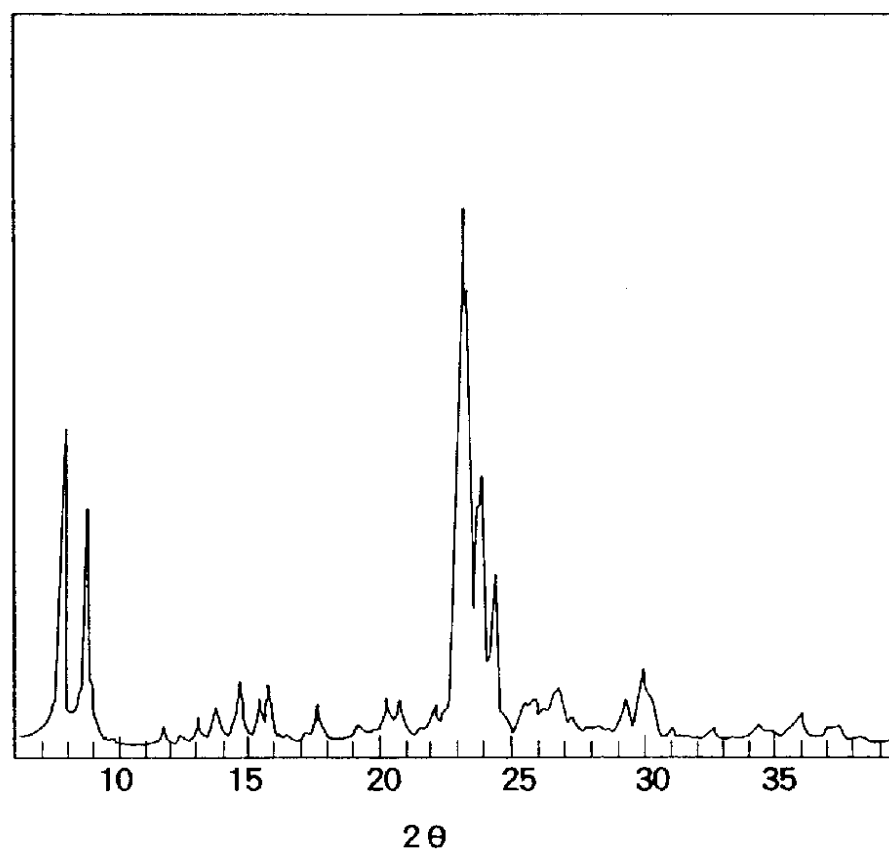


图.26



图.27

